이차원 X-선 회절 패턴 및 분자모사 방법을 이용한 고분자 결정구조 분석

박 수 영

1. 서 론

X-선을 이용한 고분자 구조연구의 범위는 매우 넓다고 할 수 있다. 그 중 새로 합성된 결정성 고분자의 결정구조를 밝히는 것(즉 결정내의 고분자 원자의 위치를 밝히는 것)은 이 물질을 이용한 다른 연구에 기초 결과를 제공해 주기 때문에 매우 중요하다고 할 수 있다. 결정성 고분자는 결정이 잘 발달한 금속이나 다른 무기물에 비해 일반적으로 비결정부분이 상당한 부분을 차지하고, 결정의 크기가 작으며, 많은 불규칙성이 결정 내에 존재하기 때문에 결정구조를 밝히기 위해서는 그 X-선 분석방법도 다른 금속, 무기물, 저분자 유기물에 비해 많은 차이가 있다. 고분자 결정의 X-선 회절 형태는 금속이나 다른 무기물질에 비해 대체적으로 그 회절 면의 수가 적고, 회절 면 자체의 폭이 넓기 때문에 단순히 파우더 회절방법으로는 그 구조를 밝히기가 매우 힘들다 (파우더 회절방법이란 시료자체가 아무런 배향이 없는 상태에서 X-선 회절을 얻은 것을 의미한다). 하지만 고분자 물질은 그 가공성이 우수하기 때문에 결정들을 배향시킬 수 있는 장점이 있다. 그 대표적인 경우가 일축 배향을 가진 섬유이다. X-선 섬유 패턴은 고분자 물질의 결정구조를 연구하는데 가장 많이 사용하는 패턴 중의 하나이다. 일반적인 X-선 발생장치에 부착되어 있는 카운터를 통해 얻은 일차원 2θ 회절 패턴은 시료가 배향이 되어 있는 경우 시료의 위치 및 측정방향에 따라 그 2θ 회절패턴이 많이 변화하고 전체적인 회절패턴을 볼 수 없기 때문에 고분자 물질의 결정구조 해석에 응용하기에는 많은 제약이 있다. 따라서 새로운 물질의 결정구조 해석에는 배향된 시료의 2차원 X-선 패턴을 얻는 것이 매우 중요하다. 이러한 회절 패턴으로부터 결정회절 격자를 구하고, 결정격자 내에 고분자 사슬들이 어떠한 모양으로 되어 있는가를 알아내고, 이 사슬들이 결정 내에 어떻게 패킹 (packing)되어 있는지를 밝혀 내는 것이 고분자 물질의 결정구조 연구이다. 본 고에서는 이러한 고분자 결정의 구조를 연구하는 방법 및 과정들을 본인이 지금까지 연구한 결과를 바탕으로 기술하고자 한다.

2. 본 론

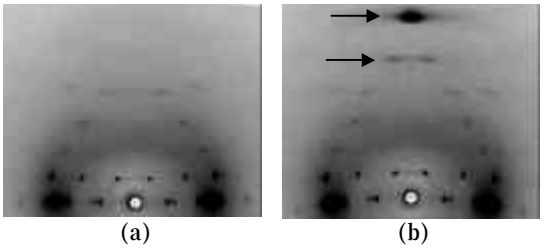
박수영
1988 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1990 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1990~1995 제일합섬주식회사 기술연구소 선임연구원
1995~1998 Case Western Reserve Univ. Dept. of Macromol. Sci.(박사)
1998 ~ 2002 Air Force Research Lab. WPAFB, 연구원
2002~현재 경북대학교 고분자공학과 전임강사

Crystal Structure Analysis of Polymeric Materials Using Two-Dimensional X-ray Pattern and Molecular Modeling
경북대학교 고분자공학과(Soo-Young Park, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, #1370 Sangyuk-dong, Buk-gu, Kyungpook 702-701, Korea)

2.1 X-선 회절

2.1.1 X-선 섬유 회절 패턴 (X-ray Fiber Pattern)

그림 **1** (a)는 전 방향족 polyester 섬유 중 하나인 브롬이 치환된 poly(phenyl phenylene terephthalate) (PPT)의 2차원 X-선 섬유 회절 패턴으로서 각 회절 면들이 일정한 층으로 잘 분리되어 있음을 알 수가 있다.[1] 이 때 각 층은 포물선 모양으로 되어 있으며, 이 포물선 모양은 평면 필름의 기하학적 요소 때문에 생긴 것으로 원통형으로 생긴 Debye-Scherrer 카메라로 X-선 패턴을 찍으면 회절 층들이 일직선으로 된다. 평면필름을 사용하는 경우 이러한 포물선 형태의 X-선 섬유 패턴은 피할 수 없지만 수학적 처리에 의해서 포물선의 층 패턴을 직선으로 바꾸는 것은 가능하다. 그림 **2**는 섬유상태의 결정의 역격자(reciprocal lattice)의 배향과 회절구를 나타낸 것이다.[2] 고분자 물질의 결정격자



(a) (b)

그림 1. X-ray fiber patterns of poly(bromo, phenyl phenylene terephthalate) with (a) X-ray beam perpendicular to the fiber axis and (b) the fiber tilted by 21 degree from the direction perpendicular to X-ray beam; The arrows are explained in the text; The fiber axis is in the vertical direction.[1]

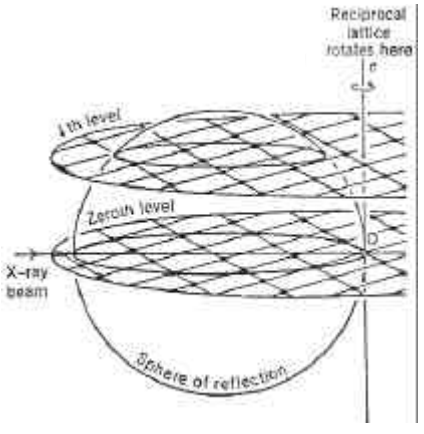


그림 2. Reciprocal lattice having uniaxial orientation and passing through sphere of reflection.[2]

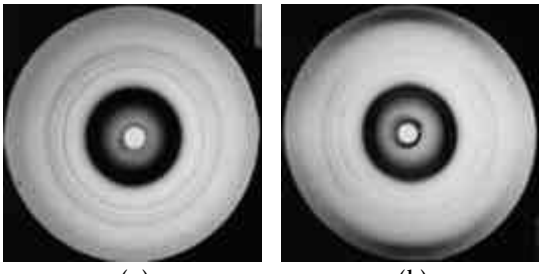
는 특별한 경우를 제외하고 *c* 축을 사슬 축으로 하기 때문에 일축 배향을 가진 섬유는 결정의 *c* 축이 섬유 축과 일치하게 된다. 이 때 *hkl* 의 *l* 이 같은 회절 면들로 이루어진 역공간 (reciprocal space)의 *a**, *b** 평면들은 실공간 (real space)에서 *c* 축과 수직이기 때문에 이 *a**, *b** 평면들은 어떠한 결정격자에서도 섬유축과 수직이다. 따라서 *hkl* 의 *l* 이 같은 회절 면들은 X-선 섬유 회절 패턴에서 같은 층에 나타난다. 이 때 적도면에 나타나는 회절 면은 *hk0*, 첫 번째 층에 나타나는 회절면은 *hk1* 등으로 index할 수가 있다. X-선 섬유 회절 패턴의 가장 유용한 점은 층 간격으로부터 어떠한 결정격자의 *c* 축의 크기를 계산할 수 있다는 것이다. 결정격자를 섬유 X-선 패턴으로부터 완전히 알 수는 없는 경우라도 그 결정의 *c* 축의 크기는 바로 층 간격으로부터 구할 수 있다. 이 *c* 축의 크기는 결정 내의 사슬의 모양에 가장 많이 영향을 받기 때문에 사슬 모양을 연구하는데는 아주 중요한 정보이다. 이 때 X-선 섬유 패턴의 자오선 (meridian) 부근의 회절 면은 섬유를 X-선 방향에 수직으로 놓았을 때는 관찰하기 힘들다. 왜냐하면 배향이 아주 잘 되어 있는 섬유인 경우는 그 자오선 부근의 회절 면들은 그림 **2**에서 회절 구와 만날 수 없기 때문이다. 자오선 근처의 회절 면들을 관찰하기 위해서는 섬유를 X-선에 대해서 어느 정도 기울어서 X-선을 조사하면 이 회절 면들은 회절 구와 만날 수 있기 때문에 X-선 회절 패턴에서 관찰할 수 있다. 그림 **1** (b)는 섬유를 보고자 하는 층의 Bragg θ 각 만큼 섬유를 기울여 X-선을 조사한 경우인데, 그림 **1** (a)에서 섬유를 X-선 방향에 수직으로 놓은 경우에서 발견 할 수 없었던 자오선 방향 회절 면들(화살표로 표시된 회절 면)을 관찰할 수가 있다.

고분자 물질의 결정격자를 구하기 위해서는 먼저 역격자 벡터 *a**, *b**, *c** 를 알아야 한다. 역격자 벡터 *a**, *b**, *c** 로부터 스칼라 양인 역격자 상수 a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* 를 구하고, 역격자 상수로부터 실공간 상의 결정격자 상수 *a, b, c,* α, β, γ 를 알 수가 있다. 이 중 *a** 와 *b** 는 X-선 섬유 회절 패턴의 적도에 나타나는 *hk0* 회절 면들을 이용하여 결정하면 *hkl (l≠0)* 회절 면을 이용했을 때보다 *c** 를 분리하지 않아도 되기 때문에 편리하다. 이 때 *a**, *b**를 구하기 위해서는 적어도 독립적인 *hk0* 회절 면이 여럿 있을 때만 가능하다. 회절 면의 수

가 적을 경우는 몇 개의 가능한 a^* 및 b^*의 조합이 있을 수 있다. c^*는 결정구조가 c^* 와 c 의 방향이 일치한 경우 (monoclinic ($\gamma \neq 90°$), orthorhombic, cubic 등)는 층 간격으로부터 바로 구할 수가 있으나 c^* 와 c의 방향이 다른 경우 (monoclinic ($\alpha, \beta \neq 90°$), triclinic 등)는 여러 hkl ($l \neq 0$) 회절 면들의 indexing을 통하여 구할 수 있다. 결정격자들이 정확하다면 결정격자로부터 계산한 전체 회전면들의 d-spacing이 실험적으로 측정한 d-spacing과 일치를 하여야 한다. 전체 회절 면의 d-spacing이 일치하지 않은 경우는 여러 결정 형태가 혼합된 경우를 제외하고는 그 결정의 결정격자가 정확하지 않은 경우이다.

2.1.2 면 배향을 가진 필름의 X-선 패턴

시료가 너무 깨지기 쉬워서 시료를 섬유형태로 만들기 어려운 경우가 있다. 이 때 시료를 프레스로 압착하면 필름 면에 평행한 방향으로 결정들이 배향되는 경우가 있다. 이 때 X-선을 압착한 필름의 표면에 수직인 방향과 평행한 방향으로 조사하여 얻은 패턴들을 비교하면 결정구조를 연구하는데 도움이 되는 경우가 많다. 그림 **2**는 링을 포함한 불소고분자필름을 필름의 두께의 반 정도로 압착을 하여 X-선을 조사한 경우의 X-선 패턴이다.[3] 필름 표면에 수직으로 X-선을 조사한 경우의 X-선 회절 패턴 (그림 **3** (a))은 여러 동심원으로 되어 있지만, 필름 표면에 평행하게 조사한 X-선 회절 패턴 (그림 **3** (b))은 동심원들이 아크 (arc) 형태로 변함을 알 수가 있다. 이러한 배향 형태를 면 배향이라고 한다. 면 배향이 되어 있는 경우는 결정의 사슬 방향이 불명확하기 때문에 그 해석에 많은 어려움이 있다. 하지만 경우에 따라서는 결정의 라멜라의 크기의 이방성 때문에 라멜라 표면이 압착된 필름의 표면에 평행하게 되어 있는 경우가 있다. 이 때는 결정격자의 사슬 축 (c 축)은 라멜라의 표면에 보통 수직으로 되어 있기 때문에 X-선을 필름 표면에 평행한 방향으로 조사하면 회절 면들이 분리된 X-선 패턴을 얻을 수 있다. 이 때 사슬 축이 필름 표면에 수직인가는 그 분리된 X-선 회절 패턴이 층 패턴으로 되어 있는지를 확인하면 된다. 층 패턴인 경우는 사슬 축 (c 축)이 필름 표면에 수직이기 때문에 X-선 섬유 회절패턴에 적용할 수 있는 방법으로 결정격자를 구할 수 있다.

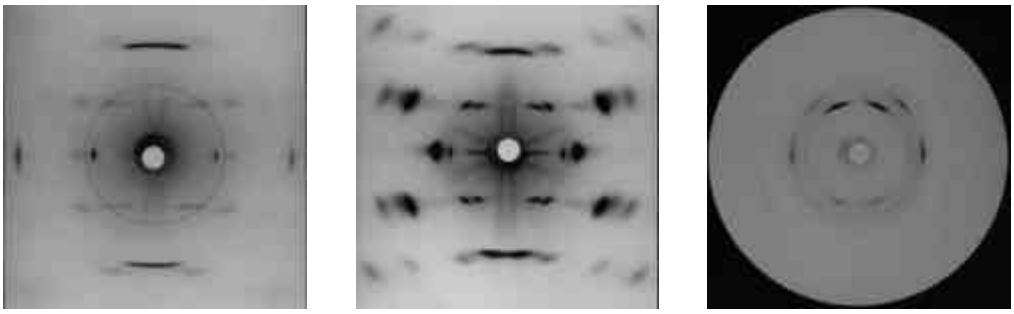


(a) (b)

그림 3. Wide angle X-ray patterns of the pressed film of a ring-containing fluoropolymer with (a) X-ray beam perpendicular to the film surface; (b) X-ray beam parallel to the film surface; The vertical direction is perpendicular to the film surface.[3]

2.1.3 삼차원 X-선 패턴

필름을 롤로 압축하면서 연신했을 때, 때로는 일축연신과 동시에 면 배향이 생겨서 결정들이 삼차원적으로 배향이 되는 경우가 있다. 결정이 삼차원적으로 배향한 경우는 X-선 패턴이 X-선의 조사방향에 따라 달라지기 때문에 여러 방향의 X-선 패턴을 얻을 수 있다. 3차원 배향을 가진 필름의 대표적인 경우는 기체 증착 방법으로 얻어진 PPX (poly(p-xylylene)) 필름을 연신한 경우이다.[4,5] 그림 **4**는 X-선을 연신한 F-PPX (poly (α,α,α',α'-tetrafluoro-p-xylylene)) 필름 표면에 수직인 방향 (ND, 그림 **4** (a)), 필름 표면에 평행하면서 연신 방향과 수직인 방향 (TD, 그림 **4** (b)), 필름 표면에 평행하면서 연신 방향과 평행한 방향 (OD, 그림 **4** (c))으로 조사한 경우의 X-선 패턴들이다.[4] ND 및 TD 패턴인 경우는 결정 내 사슬 축 방향 (c 축 방향)이 연신 방향과 일치하기 때문에 X-선 패턴은 X-선 섬유 패턴과 같은 층 패턴으로 됨을 알 수 있다. 하지만 각 회절면의 상대 강도를 살펴보면 ND와 TD 패턴은 완전히 다른 패턴이다. 예를 들면 ND 패턴인 경우는 첫 번째 적도 회절면은 두 번째 적도 회절 면보다 회절 강도가 아주 강한 반면 TD 패턴에서는 그 반대로 두 번째 적도 회절 면의 회절강도가 첫 번째 적도 회절 면의 회절강도보다 강함을 알 수가 있다. 이러한 회절강도의 상대적 차이는 연신된 필름 내에 면 배향이 존재하기 때문이다. OD 패턴은 X-선을 사슬 축 방향으로 조사했을 때 얻어지는 패턴으로 X-선 섬유 패턴의 적도에 나타나는 $hk0$ 회절 면만 선택적으로 볼 수가 있다. 따라서 OD 패턴으로부터 ND 및 TD 패턴의 적도에 나타나는 회절 면들의 삼차원 위치를 알 수 있기 때문에 정확한 a^* 및 b^*



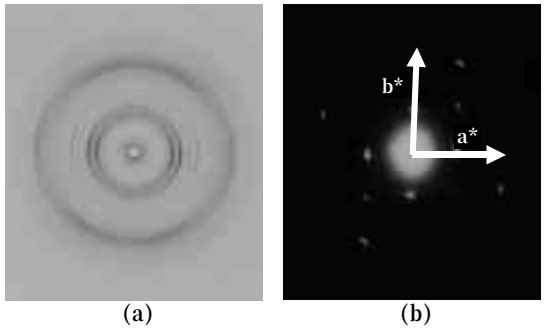
(a) (b) (c)

그림 4. Wide angle X-ray patterns of the drawn film of poly ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - tetrafluoro - p - xylylene) with (a) X-ray beam along the ND direction, (b) beam along the TD direction, and (c) beam along the OD direction (plane of film is vertical)

를 결정할 수 있다. 이러한 삼차원 패턴을 이용하면 c^*도 정확히 계산할 수 있기 때문에 triclinic 등의 아주 복잡한 결정격자도 구할 수 있다.

2.1.4 단결정의 ED 패턴

물론 가장 완벽한 배향을 가진 것은 고분자의 단결정이다. 고분자 물질을 단결정으로 키울 수가 있으면 TEM (transmission electron microscope)을 통해서 ED (electron diffraction) 패턴을 얻을 수 있다. 단결정 자체를 키우는 것은 쉬운 일이 아니지만 종종 아주 묽은 용액의 용매를 증발시켜서 얻은 얇은 필름을 열처리를 하면 라멜라 모양의 단결정을 얻을 수 있다. 이러한 라멜라에 전자 beam을 표면에 수직으로 조사하면 보통의 경우 사슬 축이 라멜라 표면에 수직이기 때문에 주로 *hk0* 회절패턴을 볼 수가 있다. 하지만 다른 영역의 ED 패턴을 얻기 위해서는 시료를 TEM 내에서 기울인다든지 하여 다른 영역의 패턴을 얻을 수가 있고 이로부터 결정격자를 구할 수 있다. 하지만 다른 존의 ED 패턴을 구하기 힘든 경우는 X-선 섬유 회절결과와 ED 패턴을 함께 비교하여 분석하면 결정격자를 결정할 수 있는 경우가 있다. 그림 5는 이러한 방법으로 만든 단결정으로부터 얻은 ED 패턴 (그림 5 (a))과 X-선 섬유 회절패턴 (그림 5 (b)) 을 나타낸 것이다.[6,7] 관찰된 ED 패턴은 X-선 섬유 회절결과와 비교하면 모두 적도면에 나타나는 *hk0* 회절 면임을 알 수가 있고, 이러한 ED 패턴으로부터 아주 정확한 a^*, b^*을 알 수가 있다. 비록 다른 영역의 ED 패턴은 관찰하지 못했어도 X-선 섬유 회절 결과로부터 c 축의 크기 등을 구할 수 있기 때문에 두 패턴을 서로 비교하여 결정구조를 해석할 수 있다.



(a) (b)

그림 5. (a) X-ray fiber pattern and (b) *hk0* electron diffraction pattern of poly(*n* - propyl - silylenemethyl - ene).[6,7]

2.2 분자 모사 (Molecular Modeling)

2.2.1 사슬 모양 (Chain Conformation)

결정의 단위격자 중 c 축의 크기는 사슬 모양을 결정하는 매우 중요한 정보이다. 결정 내 c 축의 크기는 원자의 결합각 및 결합길이에도 영향을 받으나 가장 영향을 많이 받는 것은 뒤틀림 각으로, 이 뒤틀림 각에 의해서 사슬의 반복단위의 크기가 대부분 좌우된다. 결정 내의 c 축의 크기는 이러한 사슬 반복단위의 크기와 같아야 하기 때문에 결정격자의 c 축의 크기로부터 사슬 모양을 대략적으로 알 수 있다. 또한 이러한 사슬의 모양은 에너지적으로 안정해야 한다. 이때 비틀림 각도에 따른 에너지의 계산은 여러 방법으로 가능하나 양자 역학 방법인 *ab-initio* 방법이 다른 방법에 비해 좀 더 정확하다고 할 수 있다. *Ab-initio* 방법은 계산 양이 매우 많아서 시간이 많이 걸리는 단점은 있지만 매우 정확한 에너지 값을 구할 수가 있기 때문이 특히 결정구조 분석에서 많이 이용하는 방법이다. 그림

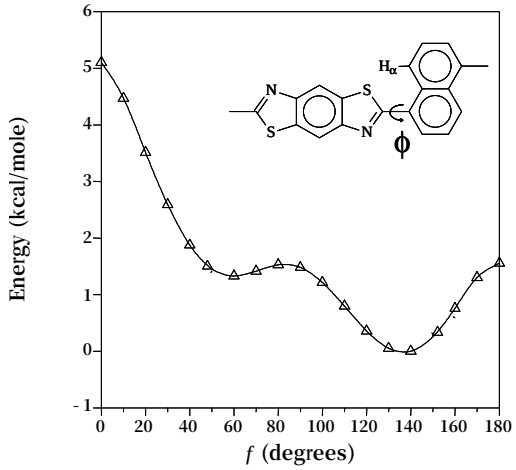


그림 6. The *ab - initio* conformational energy of poly (1,5 - naphthalene - benzobisthiazole);HF 6 - 31 G** level.

6은 경직 막대 고분자인 poly (1,5 - naphthalene - benzobisthiazole)의 나프탈린링과 이종고리를 연결하는 bond에 대한 뒤틀림 에너지를 나타낸 것으로, 나프탈린의 알파 수소와 이종고리의 이종원자 사이의 입체 장애로 인한 나프탈린링과 이종고리의 뒤틀림 정도를 *ab-initio* 방법으로 계산한 결과이다.[8] 에너지적으로 가장 안정한 사슬모양은 나프탈린링과 이종고리가 약 40도 정도 서로 뒤틀려져 있을 때이고, 이 뒤틀림 각도는 X - 선의 회절강도로부터 구한 뒤틀림 각도와 잘 일치함을 알 수가 있었다. 물론, 이러한 에너지 계산은 분리된 하나의 고분자 사슬에 해당하는 값으로, 결정 내의 고분자 사슬간 상호작용에 의해서 사슬 모양이 변할 수가 있다. 따라서 에너지 계산으로부터 결정한 사슬형태와 X - 선 방법으로 결정한 결정 내의 사슬의 형태를 비교하면 분자 간 상호작용이 사슬 모양에 미치는 영향을 알 수도 있다.

2.2.2 사슬 패킹

결정격자 내에 들어 있는 사슬들의 숫자는 결정밀도의 계산으로부터 알 수 있다. 즉 결정격자 내의 사슬들의 숫자를 가정하고 그 결정밀도를 계산했을 때 결정밀도가 측정한 밀도보다 조금 커야만 하기 때문에, 그 결정격자가 정확하다면 결정격자 내의 사슬들의 갯수를 유추할 수 있다. 결정 내에 사슬 패킹은 계산하는 원자 수가 매우 많기 때문에 주로 분자역학 방법으로 주로 계산한다. 분자역학 방법은 전체 에너지를 여러 항으로 분류하고 상수화시켜서 계산속도를 아주 빠르게 한 것으로 많은 원자들로 이루어진 고분자의 에너지를 계산할 때 많이 쓰는 방법이다. 사슬 패킹을 결정하는 가장 중요한 요소는 인접한 사슬들간의 상대적인 회전 및 엇갈림이다. 각 사슬의 회전각도 및 엇갈림에 따른 사슬들의 상대적 에너지를 계산함으로써 가장 안정한 패킹모델을 결정할 수 있다. 특히 결정격자 내에 하나의 사슬만이 존재한다면 사슬들의 패킹은 결정 내에 사슬들이 어떤 각도로 회전하여 있는가에 따라 좌우된다. 이 때 사슬들을 결정격자 내에 회전을 하면서 에너지를 계산하면, 어떤 회전 각도에서 가장 안정한 값을 가지고 있고, 이 회전 각도에서 결정의 패킹모델을 얻을 수 있다.[4] 현재 상업적으로 판매되는 Cerius 2 프로그램으로 결정 내 사슬의 패킹 변화에 따른 에너지를 구할 수 있다.

2.2.3 Refinement

분자 모사 방법에 의해서 결정한 분자 모델의 정확성은 모델로부터 계산한 회절 면의 회절 강도를 X - 선 회절로부터 측정한 회절 강도와 비교했을 때 얼마만큼 차이가 나는지에 따라 결정된다. Refinement란 계산한 회절강도와 측정한 회절강도의 차이가 적은 모델을 찾기 위해서, 결정 내 원자들의 위치를 조금씩 변화하면서 회절 강도를 계산하여 회절 면의 강도차이가 가장 적은 모델을 찾는 것이다. 고분자에 적용할 수 있는 refinement 프로그램으로는 LALS가 오래 전부터 사용되어왔으나 그 사용방법이 매우 복잡하여 지금은 많이 사용되어지지 않고 있다.[9] Cerius 2 프로그램에서는 파우더 패턴을 이용한 refinement 프로그램 모듈이 존재하지만 X - 선 섬유 패턴에 대한 refinement는 Cerius 2 프로그램 내에 개발되어 있지 않기 때문에 Cerius 2를 이용하여 refinement를 하려면 sub - routine의 개발을 통해서만 가능하다.

2.3 액정고분자에서 적용

X - 선 회절은 액정고분자의 구조연구에도 많이 사용된다. 특히 액정고분자들의 상의 결정은 X - 선 회절을 통하여 정확하게 결정할 수 있기 때문에, 그 구조연구에는 X - 선 회절이 필수적이라고도 할 수가 있다. 특히, 규칙성이 아주 좋은 smectic 액정 상의 종류는 X - 선 섬유 회절 패턴으로부터 정확히 결정할 수 있다. 그림 7은 poly (silylenemethylene)으로 된 곁사슬 액정의 X - 선 섬유 회절 패턴이다.[10] 적도 방향에 나타난 *00l* 회절 면들을 통해 이 액정의 상은 규칙성이 아주 좋은 층 구조의 smectic

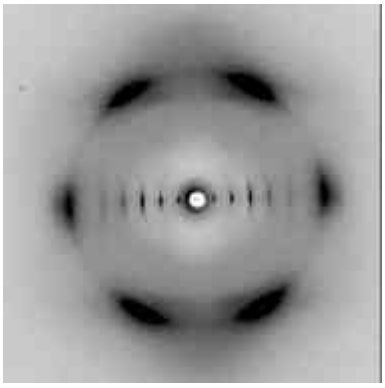


그림 7. X-ray fiber pattern of an as-drawn fiber of PSM-11.[10]

액정임을 알 수 있고, *00l* 회절 면들이 적도에 위치한다는 것으로부터 이 액정 층의 방향이 섬유 축에 평행하다는 것을 알 수가 있다. 또한 회절 면의 *d*-spacing으로부터 층 간격을 알 수 있고, 이 층 간격을 곁사슬의 길이와 비교를 하면 smectic 액정의 구조가 단층 구조, 두층 구조인지를 알 수가 있다. 광각 회절 면은 액정 층 내에 곁사슬들이 어떠한 규칙성을 가지는 패킹을 하고 있는가를 나타내기 때문에 광각 회절 면의 위치로부터 액정 상의 종류를 알 수가 있다. 그림 7에서는 광각 회절 면이 6 각형으로 분리되어 있고, 이로부터 곁사슬들이 육각으로 패킹되어 있고, 이러한 육각 패킹은 액정 상이 smectic B 임을 의미한다.

3. 결 론

X-선을 이용하여 고분자의 결정구조를 해석하기 위해서는 일반적으로 금속이나 무기 물질 등에 사용되는 파우더 회절방법으로는 많은 한계가 있다. 이를 극복하기 위해서는 고분자 결정의 배향을 통한 회절 면의 분리가 필수적이고 이러한 분리된 회절 면들을 2차원 필름으로 측정하였을 때 고분자 결정구조 분석이 가능하다. 이 때 가장 많이 사용하는 방법은 X-선 섬유 회절법이고 본 고에서는 X-선 섬유 회절법의 응용방법에 대해서 자세히 알아보았다. 또한 섬유 X-선 회절법 외에도 여러 배향 형식에 따른 결정구조 분석방법을 그 예와 함께 알아보았다. 고분자 결정구조의 해석은 이러한 X-선 회절법과 컴퓨터를 이용한 분자 모사 방법을 접목시킬 때 아주 많은 유용한 정보를 얻을 수가 있다. 특히 결정 내의 사슬 모양 및 패킹은 분자 모사 방법으로 접근이 가능하고, 이 모델을 X-선 회절 결과와 비교하면 더욱더 정확한 모델을 찾을 수가 있다. 이러한 섬유 X-선 회절방법은 액정구조 결정 등에 아주 광범위하게 응용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Soo-Young Park, D. S. Nagvekar, B. L. Farmer, and L.-Seng Tan, in preparation.
2. L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", p. 51, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1969.
3. Soo-Young Park, S. N. Chvalun, and J. Blackwell, *Macromolecules*, 30, 6814 (1997).
4. Soo-Young Park, J. Blackwell, S. N. Chvalun, K.A. Mailyan, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash, *Macromolecules,* 32, 7845 (1999).
5. Soo-Young Park, J. Blackwell, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash, *Polymer,* 41, 2937 (2000).
6. Soo-Young Park, L. V. Interrante, and B. L. Farmer, *Polymer*, 42(9), 4253 (2001).
7. Soo-Young Park, L. V. Interrante, and B. L. Farmer, *Polymer*, 42(9), 4261 (2001).
8. Soo-Young Park, J. W. Lee, N. Venkatasubramanian, T. D. Dang, F. E. Arnold, and B. L. Farmer, *ACS Preprint*, Orlando, FA (2002).
9. C. Smith and S. Arnott, *Acta Cryst.*, A43, 3 (1978).
10. Soo-Young Park, T. Zhang, L. V. Interrante, and B. L. Farmer, *Macromolecules*, 35, 2776, (2002).